ÜBER AETHAN- UND BROMAETHANSULFONSAURE SALZE

VON DER

KGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN

ZUR ERLANGUNG DER WÜRDE EINES

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(DOKTOR-INGENIEURS)

GENEHMIGTE DISSERTATION

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

VORGELEGT VON

KARL BLEICHER

AUS INGOLSTADT

REFERENT: Prof. Dr. Wilhelm Muthmann

KORREFERENT: Geh. Hofrat Prof. Dr. Konrad Oebbeke

TAG DER ANNAHME DER DISSERTATION: 8. JULI 1912

LEIPZIG

WILHELM ENGELMANN

1912

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des mineralogischen Instituts der Universität München ausgeführt. Dem Leiter dieses Instituts, Herrn Geheimen Hofrat Dr. P. v. Groth bin ich zu großem Dank verpflichtet, da er mir für meine Untersuchungen in liebenswürdigster Weise die Mittel des Instituts zur Verfügung stellte. Auch spreche ich ihm für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank aus.

Aufrichtigen Dank schulde ich auch noch Herrn Dr. H. Steinmetz, Assistent am mineralogischen Institut, für die wissenschaftlichen Anleitungen, die er mir jederzeit in freundlichster Weise zuteil werden ließ.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0063

Über äthan- und bromäthansulfonsaure Salze.

A. Chemischer Teil.

I. Aethandisulfonsaure Salze.

1. Salze der Alkaligruppe.

a) Aethandisulfonsaures Natrium + 2 aq $\left[\begin{matrix} CH_2SO_3Na \\ CH_2SO_3Na \end{matrix} + 2H_2O\right]$.

Nach den Angaben von Kohler (American Chemical Journal **19**, 732) entsteht durch Eintragen von Aethylenbromid in eine heiß gesättigte, wässerige Lösung von Na_2SO_3 und durch Kochen am Rückflußkühler $C_2H_4S_2O_6Na_2 + 2$ aq, das beim Erkalten auskrystallisiert.

Bei der Darstellung empfiehlt es sich, Aethylenbromid in geringem Uberschuß anzuwenden. Da $C_2H_4S_2O_6Na_2 + 2$ aq in Wasser schwerer löslich ist als das bei der Reaktion noch gebildete $NaBr$, sowie das in kleinen Mengen auftretende Na_2SO_4, so konnte das Salz durch fractionierte Krystallisation aus Wasser leicht in reinem Zustand gewonnen werden. Aus der wässerigen Lösung des Salzes bekommt man zwei verschiedene monokline Modificationen, deren Umwandlungspunkt etwa bei 15° liegt. Oberhalb dieser Temperatur bilden sich sehr schöne, wasserhelle Krystalle, die an der Luft vollkommen beständig sind und daher auch durchsichtig bleiben. Dieses Salz soll im folgenden als *A*-Salz bezeichnet werden. Aus einer wässerigen Lösung des Salzes unterhalb 15° dagegen entsteht die andere Modification. Diese Krystalle sind ebenfalls vollkommen durchsichtig, werden aber schon nach einstündigem Stehen an der Luft trübe und nach Verlauf eines Tages sind sie ganz undurchsichtig und weiß. Diese Modification soll kurzweg *B*-Salz heißen. Beide Salze unterscheiden sich auch in ihren specifischen Gewichten. Während das spec. Gewicht des *A*-Salzes 1,939 beträgt, ist das des *B*-Salzes gleich 1,880.

Die quantitative Untersuchung des *A*-Salzes ergab folgende Resultate:

Zur *Na*-Bestimmung wurde eine abgewogene Menge im Platintiegel mit H_2SO_4 abgeraucht und *Na* aus der gebildeten Gewichtsmenge von Na_2SO_4 berechnet.

	Angewendete Substanz:	Na_2SO_4	% Na
1. Bestimmung:	0,1900 g	0,1000 g	17,04 %
2. Bestimmung:	0,1882 g	0,0992 g	17,08

Zur C- und H-Bestimmung wurde das Salz in üblicher Weise mit $PbCrO_4$ verbrannt. Die Substanz wurde außerdem mit einem Gemische von $PbCrO_4$ und $K_2Cr_2O_7$ gemengt, um die Bildung von Na_2CO_3 zu vermeiden. Zuerst wurde die Verbrennung im Luftstrom vorgenommen. Zwei weitere Bestimmungen jedoch, bei denen die Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt wurde, ergaben einen höheren Wert für C, wie folgende Tabelle zeigt:

	Angew. Subst:	CO_2	% C	H_2O	% H
1. Best. im Luftstrom:	0,2121 g	0,0562 g	7,23 %	0,0578 g	3,03 %
2. Best. im Sauerstoffstr.:	0,2053 g	0,0689 g	9,15	0,0529 g	2,86
3. » » »	0,2319 g	0,0758 g	8,92	0,0611 g	2,92

Die S-Bestimmung geschah nach der Methode von Carius. Die Substanz mußte im Einschmelzrohr mindestens $3\frac{1}{2}$ Stunden auf 250° erhitzt werden, damit die Oxydation des Schwefels zu H_2SO_4 bezw. zu Na_2SO_4 vollständig war. Bei den ersten Schwefelbestimmungen, bei denen die Substanz nicht so lange und nicht auf eine so hohe Temperatur erhitzt wurde, war zwar die Flüssigkeit im Einschmelzrohr nach dem Erhitzen stets völlig klar; daß aber trotzdem nicht aller Schwefel vollkommen oxydiert und noch Schwefel in anderer Bindung vorhanden war, konnte auf folgende Weise nachgewiesen werden: Nachdem H_2SO_4 durch $BaCl_2$ gefällt und abfiltriert war, wurde das Filtrat mit Bromwasser und mit $BaCl_2$ versetzt und auf dem Wasserbade eingeengt. Bald zeigte sich nun ein Niederschlag von $BaSO_4$. So hatte man eine leichte Kontrolle für die Vollständigkeit der Oxydation. Die beiden letzten Bestimmungen, bei denen die Substanz 4 Stunden lang auf 250° erhitzt wurde, ergaben folgende Resultate:

	Angewendete Substanz:	$BaSO_4$	% S
1. Bestimmung:	0,1639 g	0,2824 g	23,66 %
2. Bestimmung:	0,1512 g	0,2616 g	23,76

Die Mittelwerte sind also:

Na	17,06 %
S	23,71
C	9,04
H	2,94
	52,75 %

also $O = 47,25$

Die theoretischen Werte:

Na	17,04 %
S	23,70
C	8,89
H	2,96
	52,59 %

also $O = 47,41$

Das Krystallwasser konnte außerdem indirect durch Gewichtsverlust ermittelt werden. Zu diesem Zwecke wurden 1,3283 g der Substanz auf

etwa 60° erwärmt, wobei schon nach 1 Stunde das Salz gewichtsconstant geworden war. Es nahm um 0,1762 g ab, also um 13,27% seines Gewichtes; der theoretische Wert beträgt 13,33%. Daß der Gewichtsverlust nicht durch allenfalsige Zersetzung des Salzes verursacht wurde, zeigte sich daraus, daß aus der wässerigen Lösung des entwässerten Salzes wieder $C_2H_4S_2O_6Na_2 + 2\,aq$ auskrystallisierte.

Beim *B*-Salz wurde zunächst untersucht, ob mit der Trübung der Krystalle ein Gewichtsverlust verbunden war oder nicht. Zu diesem Zwecke wurden mehrere kleinere, gut getrocknete Krystalle mit dem Gesamtgewicht von 0,7523 g an der Luft liegen gelassen. Nach 5 Tagen betrug der Gewichtsverlust 0,0776 g. Da das Gewicht hierauf täglich nur mehr um einige Milligramm abnahm, so wurde das Salz, um rascher zu einer Gewichtsconstante zu kommen, auf 50° erwärmt, bis sich keine Gewichtsabnahme zeigte. Auf diese Weise verloren die 0,7523 g des Salzes 0,1000 g an Gewicht, also = 13,29%. Es nahm also dieses Salz genau so viel an Gewicht ab, als das *A*-Salz beim Erwärmen auf 60°.

Zur quantitativen Analyse wurden einige mit dem Fließpapier gut abgetrocknete größere Krystalle zerrieben, 1 Stunde lang im nicht evacuierten Exsiccator aufbewahrt, um die Substanz von mechanisch anhaftendem Wasser zu befreien, und dann in gutschließendem Wägegläschen aufbewahrt. Auf diese Weise sollte vermieden werden, daß etwa Krystallwasser entweiche. Das Resultat der Analyse war folgendes:

Angew. Substanz:	Entstandenes Pr.:	%		Theoret. % Wert des *A*-Salzes:	
Na-Best.: 0,1491 g	0,0780 g Na_2SO_4	16,95%	*Na*	17,04%	*Na*
S-Best.: 0,1585 g	0,2749 g $BaSO_4$	23,82	*S*	23,70	*S*
C-Best.: 0,2765 g	0,0910 g CO_2	8,96	*C*	8,89	*C*
H-Best.: 0,2765 g	0,0713 g H_2O	2,86	*H*	2,96	*H*

Das *B*-Salz hat also dieselbe chemische Zusammensetzung wie das *A*-Salz. Da der Umwandlungspunkt der beiden Salze ungefähr bei der Zimmertemperatur liegt, so bekommt man beim Verdunsten der wässerigen Salzlösung bei gewöhnlicher Temperatur bald das eine, bald das andere Salz. Im Winter erhält man natürlich leichter das *B*-Salz, im Sommer dagegen leichter das *A*-Salz.

Die heißgesättigte, wässerige Lösung des äthandisulfonsauren Natriums + 2 aq siedet bei 103° bei 714 mm Barometerstand. Das Salz konnte zur Schmelzpunktsbestimmung auf 280° erhitzt werden, ohne zu schmelzen. In 96prozentigem Alkohol ist das Salz praktisch unlöslich. Nach Kohler soll aus der Lösung des Salzes in Eisessig das wasserfreie Salz auskrystallisieren; es löst sich aber das Salz weder in kaltem, noch in heißem Eisessig. Wahrscheinlich hatte Kohler dabei das *B*-Salz vor sich, das ja beim Erwärmen sehr leicht sein Krystallwasser abgibt und wasserfrei wird.

Wie das *Na*-Salz, so wurden auch die übrigen Salze der Alkaligruppe dargestellt.

b) Aethandisulfonsaures Lithium + 2 aq $\left[\begin{matrix}CH_2SO_3Li\\CH_2SO_3Li\end{matrix} + 2H_2O\right]$.

Quantitativ bestimmt wurde *Li* und das Krystallwasser:

	Gefunden:	Theoretisch:
Li 1. Bestimmung:	5,81%	5,88%
» 2. Bestimmung:	5,93	
H_2O	15,14	15,12

c) Aethandisulfonsaures Kalium $\left[\begin{matrix}CH_2SO_3K\\CH_2SO_3K\end{matrix}\right]$.

Dieses Salz bildet wie das *Na*-Salz Krystalle von zweierlei Modificationen. Aus heißer Lösung bei ca. 70° erhält man wasserhelle Krystalle, die an der Luft sofort undurchsichtig werden und beim raschen Abkühlen zerspringen. Dampft man eine solche wässerige Salzlösung auf dem Wasserbade bis zur Trockene ein, so zerspringen die gebildeten Krystalle bei der geringsten Erschütterung unter deutlich hörbarem Knistern, wobei Krystallsplitter bis $\frac{1}{2}$ m in die Höhe geschleudert werden. Es tritt hier also bei der Umwandlung der einen Modification in die andere eine starke Volumveränderung auf. Unterhalb ca. 70° erhält man ebenfalls wasserhelle Krystalle, die aber beim Liegen an der Luft unverändert bleiben. Die quantitative Bestimmung der beständigen Modification ergab folgendes Resultat:

	Gefunden:	Theoretisch:
K 1. Bestimmung:	29,43%	29,32%
2. »	29,30	
S 1. »	24,21	24,07
2. »	24,15	
C 1. »	9,13	9,02
2. »	9,11	
H 1. »	1,47	1,50
2. »	1,58	

Eine *K*-Bestimmung von Krystallsplittern der anderen Modification ergab 29,36% *K*.

Das Kaliumsalz ist in Wasser etwas schwerer löslich als das Natriumsalz, das in Wasser sehr leicht löslich ist. Die heißgesättigte wässerige Lösung siedet bei 107° bei einem Barometerstand von 714 mm. Das Salz konnte auf 280° erhitzt werden, ohne zu schmelzen.

d) Aethandisulfonsaures Ammonium $\left[\begin{matrix}CH_2SO_3NH_4\\CH_2SO_3NH_4\end{matrix}\right]$.

Dieses Salz ist wie das Kaliumsalz wasserfrei. Bei der Darstellung ist zu beachten, daß man um etwa $\frac{1}{3}$ mehr $(NH_4)_2SO_3$ anwenden muß als

der Theorie entspricht, da sich das $(NH_4)_2SO_3$ sehr leicht zu Sulfat oxydiert. Man bekommt daher auch in der Mutterlauge verhältnismäßig viel $(NH_4)_2SO_4$, während sich bei der Darstellung der fixen Alkalisalze nur wenig Sulfat bildet. Die quantitative Analyse ergab folgende Werte:

	Gefunden:	Theoretisch:
N	12,38%	12,50%
C	10,80	10,71
H	5,41	5,36

2. Salze der Erdalkaligruppe.

Die Salze der Erdalkaligruppe wurden dargestellt, indem die wässerige Lösung von äthandisulfonsaurem Alkali mit dem Nitrat der Erdalkalien versetzt wurde. Aus der Lösung krystallisierten beim Eindampfen die Salze der Erdalkalien aus, während die sehr leicht löslichen Alkalinitrate in der Mutterlauge gelöst blieben.

a) Aethandisulfonsaures Baryum $\left[\begin{matrix}CH_2SO_3\\CH_2SO_3\end{matrix}\!>\!Ba\right]$.

Dieses wasserfreie Salz krystallisiert aus einer wässerigen Lösung oberhalb etwa 30° aus. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in heißem Wasser; dagegen verhältnismäßig leicht löslich in heißem Wasser, das mit Salpetersäure angesäuert ist. Läßt man das Salz einige Stunden in der heißen, salpetersauren Lösung stehen, so wird ein Teil oxydiert und es entsteht $Ba(NO_3)_2$. Die quantitative Analyse des Salzes ergab folgende Werte:

		Gefunden:	Theoretisch:
Ba	1. Bestimmung:	42,34%	42,15%
	2. »	42,28	
S	1. »	19,75	19,69
	2. »	19,75	
C	1. »	7,29	7,38
	2. »	7,39	
H	1. »	1,25	1,23
	2. »	1,36	

Aethandisulfonsaures Baryum + 1 aq.

Dieses Salz entsteht aus seiner wässerigen Salzlösung unterhalb etwa 30°. Es ist in Wasser etwas leichter löslich als das wasserfreie Salz.

	Gefunden:	Theoretisch:
Ba	40,06%	40,01%
1 aq	5,19	5,24

b) Aethandisulfonsaures Strontium + 1 aq $\left[\begin{matrix}CH_2SO_3\\CH_2SO_3\end{matrix}\!\!>Sr + 1H_2O\right]$.

Das Salz tritt in zwei verschiedenen monoklinen Modificationen auf, deren Umwandlungspunkt um 60° liegt. Das Resultat der Analyse des in der Kälte auskrystallisierten Salzes war folgendes:

	Gefunden:	Theoretisch:
Sr	29,92%	29,81%
C	7,93	8,18
H	2,08	2,04
1 aq	6,04	6,13

Die *Sr*-Bestimmung des oberhalb 60° krystallisierten Salzes ergab 29,87%. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

c) Aethandisulfonsaures Calcium $\left[\begin{matrix}CH_2SO_3\\CH_2SO_3\end{matrix}\!\!>Ca\right]$.

Das Calciumsalz krystallisiert nur wasserfrei. Es ist in kaltem Wasser praktisch unlöslich, sehr schwer löslich in heißem Wasser, auch wenn die heiße wässerige Lösung mit HNO_3 stark angesäuert wurde. Das Resultat der quantitativen Analyse war:

	Gefunden:	Theoretisch:
Ca	17,41%	17,54%
C	10,54	10,52
H	1,83	1,75

3. Andere Salze.

Diese Salze wurden dargestellt, indem die siedend heiße, wässerige Lösung von äthandisulfonsaurem Baryum mit der entsprechenden Menge von Metallsulfat versetzt wurde. Das entstandene $BaSO_4$ wurde abfiltriert und die Lösung eingeengt. Es krystallisierte dann das reine Metallsalz aus. Es ist nicht zu empfehlen bei der Darstellung der Metallsalze zum leichteren Auflösen des äthandisulfonsauren Baryums HNO_3 zuzusetzen, da sonst beim Eindampfen der Flüssigkeit auch Metallnitrate entstehen, die von den äthandisulfonsauren Salzen nur schwer zu trennen sind. Die Metallsalze sind in festem Zustand auch bei hoher Temperatur beständig, in wässeriger heißer Lösung dagegen erleiden sie, wenn auch sehr langsam, Zersetzung, wobei Metalloxyde sich abscheiden.

a) Aethandisulfonsaures Kupfer + 4 aq $\left[\begin{matrix}CH_2SO_3\\CH_2SO_3\end{matrix}\!\!>Cu + 4H_2O\right]$.

Dieses Salz ist blau. Beim Erhitzen auf etwa 110° verliert es nur 2 Moleküle Krystallwasser. Die beiden anderen Moleküle entweichen erst bei 200°. Das entwässerte Salz ist farblos.

Zur Kupferbestimmung wurde *Cu* als *CuS* niedergeschlagen und als *CuO* gewogen. Die quantitative Untersuchung ergab folgende Werte:

	Gefunden:	Theoretisch:
Cu 1. Bestimmung:	19,51%	19,63%
2. »	19,69	
4 aq	22,18	22,26

b) Aethandisulfonsaures Magnesium + 4 aq $\left[\begin{matrix}CH_2SO_3\\CH_2SO_3\end{matrix}\!>\!Mg + 4H_2O\right]$.

Aus einer wässerigen Lösung oberhalb 10° krystallisiert dieses Salz aus. Das Krystallwasser verhält sich wie beim Kupfersalz. Das Resultat der Analyse war:

	Gefunden:	Theoretisch:
Mg	8,61%	8,54%
C	8,56	8,44
H	4,25	4,22
4 aq	25,21	25,33

Aethandisulfonsaures Magnesium + 8 aq.

Dieses Salz erhält man aus der wässerigen Salzlösung unterhalb 10°. Die Krystalle verlieren beim Liegen an der Luft schon nach wenigen Minuten Krystallwasser und werden trüb. Daher konnten die einzelnen Elemente quantitativ nicht bestimmt werden. Zur Krystallwasserbestimmung wurden mehrere kleinere Krystalle rasch mit dem Fließpapier sorgfältig abgetrocknet, gewogen und bis zur Gewichtsconstante erhitzt. Der Gewichtsverlust betrug 40,68%, während der theoretische Wert 40,41% beträgt.

c) Aethandisulfonsaures Zink + 3 aq $\left[\begin{matrix}CH_2SO_3\\CH_2SO_3\end{matrix}\!>\!Zn + 3H_2O\right]$.

Es entsteht aus der wässerigen Lösung oberhalb etwa 25°.

	Gefunden:	Theoretisch:
Zn	21,19%	21,27%
3 aq	17,48	17,57

Aethandisulfonsaures Zink + 2 aq.

Dieses Salz krystallisiert aus wässeriger Lösung unterhalb 25° aus.

	Gefunden:	Theoretisch:
Zn	22,68%	22,60%
2 aq	12,39	12,44

Es ist hier bemerkenswert, daß aus der warmen Lösung das an Krystallwasser reichere Salz entsteht, in der Kälte dagegen das wasserärmere.

d) Aethandisulfonsaures Cadmium + 2 aq $\left[\begin{matrix}CH_2SO_3\\CH_2SO_3\end{matrix}\!\!>\!Cd + 2H_2O\right]$.

	Gefunden:	Theoretisch:
Cd	33,56 %	33,41 %
2 aq	10,68	10,70

II. Bromäthansulfonsaure Salze.

a) Bromäthansulfonsaures Natrium + 1 aq $\left[\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2SO_3Na\end{matrix} + 1H_2O\right]$.

Nach Kohler entsteht das Natriumsalz der Bromäthansulfonsäure beim langsamen Zusatz von Na_2SO_3 zu einer siedenden Lösung von Aethylenbromid in Wasser, das etwas Alkohol enthält (Chemisches Zentralblatt 1898, **2**, S. 1011). Eine genauere Angabe über die Darstellung, sowie über den Krystallwassergehalt und die Eigenschaften dieses Salzes ist in der Literatur nicht zu finden.

Bei der Darstellung dieses Salzes zeigte sich, daß die anzuwendenden Mengen von Wasser und 96 %igem Alkohol in einem bestimmten Verhältnis stehen müssen, das in ccm ausgedrückt etwa 5 : 3 ist. Nahm man mehr Wasser, so löste sich auch in der Hitze nicht alles Aethylenbromid. Bei Anwendung von mehr Alkohol trat Zersetzung ein. Das Salz kann am besten auf folgende Weise dargestellt werden. In einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler werden 47 g Aethylenbromid in einem Gemische von 160 ccm Wasser und 180 ccm 96 %igem Alkohol gelöst. Dazu muß die Flüssigkeit 2 Stunden lang im Sieden erhalten werden. Hierauf werden die in 130 ccm Wasser gelösten 31,5 g Na_2SO_3 partienweise zugefügt, wobei mit dem Nachschütten der Salzlösung so lange gewartet wird, bis die entstandene Emulsion — hervorgerufen durch Ausscheiden von Aethylenbromid — wieder verschwunden ist. Die Lösung wird nun noch $\frac{1}{2}$ Stunde im Sieden erhalten. Scheidet sich beim Erkalten kein Aethylenbromid mehr aus, so ist die Reaction vollendet und die Salzlösung wird auf dem Wasserbade eingeengt. Die Lösung läßt sich auf ein sehr kleines Volumen eindampfen. Beim Erkalten entsteht dann ein breiartiger Niederschlag. Auf diese Weise kann aber das reine Salz nicht gewonnen werden, da zugleich auch *NaBr* auskrystallisiert. Um reines Salz zu erhalten, darf die Lösung nur soweit eingedampft werden, bis sich beim Erkalten einige nadelförmige Krystalle bilden. Dies war bei der obigen Darstellung der Fall, als die Lösung auf etwa 100 ccm eingeengt war. Erschüttert man nun die Lösung leicht oder rührt sie mit einem Glasstab um, so schießt eine Menge nadelförmiger Krystalle an. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus reinem Wasser können sie von *NaBr* vollkommen befreit werden. So bekam man bei obiger Darstellung 14 g reines Salz statt 57,25 g der Theorie, also ca. 25 %. Die quantitative Untersuchung gestaltete sich folgendermaßen:

Da das Salz infolge des Bromgehaltes beim Abrauchen mit H_2SO_4 im Platintiegel rotbraune Platin-Bromverbindungen gibt, wurde die Natriumbestimmung im Porzellantiegel ausgeführt. Nach dem Abrauchen mit H_2SO_4 mußte die Substanz stark geglüht und abermals mit H_2SO_4 abgeraucht werden. Unterläßt man das zweite Abrauchen mit H_2SO_4, so erhält man um etwa 0,5% mehr Natrium. Die Erscheinung findet ihre Erklärung wohl darin, daß ein Teil des Broms eine Verbindung eingeht, die erst bei hoher Temperatur zersetzt wird und daß erst durch ein abermaliges Abrauchen mit H_2SO_4 das Br der zersetzten Substanz in Freiheit gesetzt wird.

	Angew. Subst.:	Na_2SO_4 nach d. 1. Abrauchen u. starken Glühen:	% Na	Na_2SO_4 nach d. 2. Abrauchen:	% Na
1. Best.:	0,1967 g	0,0634 g	10,44%	0,0606 g	9,98%
2. »	0,1552 g	0,0497 g	10,37	0,0480 g	10,02

Die Kohlen- und Wasserstoffbestimmung wurde ähnlich wie bei dem entsprechenden bromfreien Salz unter Verwendung einer Silberspirale ausgeführt. Das Verbrennungsrohr mußte zur starken Rotglut erhitzt werden, da sonst nicht aller Kohlenstoff zu CO_2 verbrannt wurde. Dabei sind besondere Vorsichtsmaßregeln zur Verhütung des Entweichens von $CuBr_2$ anzuwenden. Da das den Absorptionsapparaten zugekehrte, hintere Ende des Verbrennungsrohres nur zu ganz schwacher Rotglut erhitzt werden darf, während das vordere Ende starke Rotglut zeigen muß, so teilt man am besten den Raum des Verbrennungsofens in der Mitte durch eine Asbestplatte ab, die eine runde Öffnung zum Durchgang des Rohres haben muß. So wird verhindert, daß die viel heißere Luft des vorderen Teiles des Verbrennungsofens in den hinteren überströmen kann.

	Angew. Subst.:	CO_2	% C	H_2O	% H
1. Best.:	0,2074 g	0,0801 g	10,53%	0,0503 g	2,69%
2. »	0,1904 g	0,0736 g	10,54	0,0470 g	2,74

Zur Brom- und Schwefelbestimmung wurde die Substanz nach der Carius-Methode im Einschmelzrohr mittelst HNO_3 oxydiert, wobei zur Fällung des Broms $AgNO_3$ zugesetzt wurde. Beide Bestimmungen wurden in einer Portion ausgeführt. Die Substanz mußte zur vollständigen Oxydation mindestens 4 Stunden lang auf 260° erhitzt werden. Der Nachweis für die Vollständigkeit der Oxydation wurde wie beim äthandisulfonsauren Natrium geliefert. Bei unvollständiger Oxydation kommt auch für Br ein viel zu kleiner Wert heraus. Obwohl schon aus wässeriger Salzlösung beim Erhitzen mit $AgNO_3$ sehr viel Br als $AgBr$ gefällt wird, entsteht bei einem 3stündigen Erhitzen bis auf 230° im Einschmelzrohr nur ein geringer Niederschlag von $AgBr$. Es entstehen offenbar im Einschmelzrohr Zwischenprodukte, die erst bei hoher Temperatur gespalten und völlig oxydiert werden. Nach der völligen Oxydation wurde die Flüssigkeit mit Wasser

verdünnt und $AgBr$ in einen Gooch-Tiegel abfiltriert. Das Filtrat wurde dann auf dem Wasserbade zur Entfernung von HNO_3 eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Schwefelsäure wegen der Anwesenheit von etwas $AgNO_3$ nicht mit $BaCl_2$, sondern mit $Ba(NO_3)_2$ gefällt.

	Angew. Subst.:	$AgBr$	% Br	$BaSO_4$	% S
1. Best.:	0,2736 g	0,2253 g	35,04 %	0,2833 g	14,22 %
2. »	0,2540 g	0,2077 g	34,79	0,2691 g	14,55

Die Atome der einzelnen Elemente dieses Salzes stehen nach dem Ergebnis der Analyse zueinander im Verhältnis (bezogen auf $Br = 1$) $C : H : Na : Br : S : O = 2 : 6 : 1 : 1 : 1 : 4$. Dieses Verhältnis entspricht der Formel $C_2H_4BrSO_3Na + 1\,H_2O$.

Gefundene Mittelwerte:		Theoretisch:	
C	10,54 %	C	10,48 %
H	2,72	H	2,62
Na	10,00	Na	10,04
Br	34,92	Br	34,93
S	14,39	S	14,41
	72,57 %		72,48 %
also $O =$	27,43	also $O =$	27,52

Das Krystallwasser konnte indirect durch Gewichtsverlust beim Erhitzen auf mindestens 80° bestimmt werden. Es durfte jedoch die Temperatur von 85° nicht überschritten werden, da bei dieser Temperatur die Substanz sich zu zersetzen beginnt. 1,2608 g des Salzes verloren schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde 0,0998 g an Gewicht. Hierauf nahm das Gewicht innerhalb 1 Stunde stets um einige $\frac{1}{10}$ Milligramm ab, was wohl durch beginnende Zersetzung verursacht wurde. Der Gewichtsverlust betrug also 7,91 %, während der theoretische Wert für das Krystallwasser 7,86 % beträgt. Daß dabei das Salz keine wesentliche Zersetzung erlitten hatte, zeigte die Tatsache, daß aus der wässerigen Lösung dieses wasserfreien Salzes sich wieder die nadelförmigen rhombischen Krystalle bildeten.

In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich. Erhitzt man die trockene Substanz längere Zeit auf 85°, so bräunt sie sich etwas und es entsteht ein angenehmer Geruch nach Backwerk. Löst man dieses zersetzte Salz in Wasser, so gibt es eine gelbbraune schmierige Flüssigkeit. In festem Zustand ist das Salz bei gewöhnlicher Temperatur beständig. In einer wässerigen Lösung dagegen tritt langsame Zersetzung ein. Das Salz zeigt das Bestreben, unter Abgabe von Br in äthandisulfonsaure Salze überzugehen. Versetzt man die wässerige Salzlösung nur in der Kälte mit etwa dem doppelten Volumen von 96 %igem Alkohol, so entsteht äthandisulfonsaures Natrium, das sich als weißer Niederschlag abscheidet. — Mit $AgNO_3$ gibt die wässerige Salzlösung in der Kälte zunächst keine Fällung.

Läßt man sie aber einen halben Tag bei Zimmertemperatur stehen, so fällt eine geringe Menge von $AgBr$ aus. Erhitzt man die Lösung mit $AgNO_3$ zum Sieden, so wird sofort eine große Menge Br als $AgBr$ abgeschieden; jedoch ist die Fällung nicht quantitativ. So wurden in einem hohen bedeckten Becherglase 0,1672 g der Substanz in 50 ccm Wasser gelöst, mit $AgNO_3$ und HNO_3 versetzt und dann solange im Sieden erhalten, bis sich das $AgBr$ in Ballen am Boden abgesetzt hatte und die Flüssigkeit völlig klar geworden war, was etwa 1 Stunde dauerte. Auf diese Weise wurden 27,56% Br als $AgBr$ gefällt, während das Salz 35,04% Br enthält. — Versetzt man die wässerige Lösung dieses Salzes mit $BaCl_2$ so entsteht nicht etwa das entsprechende gebromte Salz, sondern das bromfreie äthandisulfonsaure Baryum.

b) Bromäthansulfonsaures Kalium + KBr $\begin{bmatrix} CH_2Br \\ CH_2SO_3K \end{bmatrix}$ + KBr.

Bei der Darstellung dieses Salzes wurde ebenso verfahren, wie beim entsprechenden Natriumsalz. Aus der Mutterlauge krystallisierte zuerst KBr aus. Davon wurde die Mutterlauge abgegossen und immer um einige ccm eingeengt, bis sich kein KBr mehr ausschied. Es bildeten sich dann feine nadelförmige Krystalle. Die quantitative Analyse wurde ähnlich wie beim entsprechenden Natriumsalz ausgeführt.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

	Angew. Subst.:	CO_2	% C	H_2O	% H
1. Best.:	0,2437 g	0,0620 g	6,94%	0,0261 g	1,18%
2. »	0,3159 g	0,0805 g	6,95	0,0352 g	1,24

Brombestimmung: Die Substanz mußte im Einschmelzrohr mindestens 4 Stunden lang auf 270° erhitzt werden.

	Angew. Substanz:	$AgBr$	% Br
1. Bestimmung:	0,1555 g	0,1685 g	46,11%
2. »	0,1676 g	0,1814 g	46,06

Schwefelbestimmung: Während für die Brombestimmung ein 4stündiges Erhitzen auf 270° im Einschmelzrohr reichte, war dies für die vollständige Oxydation des Schwefels zu H_2SO_4 ungenügend. Die Substanz mußte mindestens 6 Stunden lang auf 270° erhitzt werden.

Angew. Substanz:	$BaSO_4$	% S
0,1746 g	0,1180 g	9,26%

Kaliumbestimmung:

	Angew. Subst.:	K_2SO_4 nach dem 1. Abrauchen u. starken Glühen:	% K	K_2SO_4 nach dem 2. Abrauchen:	% K
1. Best.:	0,0978 g	0,0516 g	23,65%	0,0502 g	23,01%
2. »	0,1705 g	0,0893 g	23,48	0,0881 g	23,16

Nach diesen gefundenen Werten verhalten sich die Atome der einzelnen Elemente, bezogen auf $S = 1$, ungefähr zueinander wie:

$$C : H : O : K : S : Br = 2 : 4 : 3 : 2 : 1 : 2.$$

Diesem Verhältnis würde die Doppelverbindung $C_2H_4BrSO_3K + KBr$ entsprechen. Vergleicht man die gefundenen Mittelwerte für die einzelnen Elemente mit den theoretischen Werten, so sieht man, daß sie ziemlich gut übereinstimmen, mit Ausnahme von den Werten für *K*.

Gefundene Mittelwerte:		Theoretisch:	
C	6,95 %	*C*	6,93 %
H	1,21	*H*	1,15
K	23,09	*K*	22,54
S	9,26	*S*	9,25
Br	46,08	*Br*	46,24
	86,59 %		86,11 %
also $O = 13{,}41$		also $O = 13{,}89$	

Daß für *K* ein höherer Wert gefunden wurde, erklärt sich daraus, daß durch das Abrauchen mit H_2SO_4 nicht alles *Br* verjagt werden konnte. Es hat sich ja schon bei dem entsprechenden gebromten Natriumsalz gezeigt, daß es nur durch geeignete Behandlung gelingt, alles *Br* aus der Substanz in Freiheit zu setzen. Nun enthält aber das Natriumsalz bedeutend weniger *Br* als das Kaliumsalz, das zu über 46 % aus diesem Elemente besteht. Trotz allen Glühens und trotz wiederholten Abrauchens mit H_2SO_4 gelang es beim Kaliumsalz anscheinend nicht, alles *Br* zu verjagen. Wenn auch bei der Kaliumbestimmung kein ganz befriedigendes Resultat erzielt werden konnte, so kann man doch die obige Formulierung dieser Verbindung als die richtige halten. Dafür spricht auch noch folgendes: Das Brom von *KBr*, das in wässeriger Lösung elektrolytisch dissociiert ist, wird durch $AgNO_3$ gefällt, dagegen nicht das Brom des Bromäthandisulfonsauren Kaliums, das in wässeriger Lösung entsprechend dem Natriumsalz keine Brom-Ionen bildet. Es müßte also aus einer wässerigen Salzlösung durch $AgNO_3$ die halbe Menge des Broms, also 23,12 % *Br* als *AgBr* ausfallen. Zur Untersuchung wurden 0,2062 g des Salzes in etwa 100 ccm Wasser gelöst, mit $AgNO_3$ versetzt und die Lösung über Nacht stehen gelassen, bis sich alles gebildete *AgBr* in Ballen abgesetzt hatte und die Flüssigkeit völlig klar geworden war. Es durfte die Lösung nicht erhitzt werden, da ja sonst ein großer Teil des Broms aus dem Bromäthandisulfonsauren Kalium infolge eingetretener Zersetzung, wie es beim Natriumsalz der Fall war, als *AgBr* mitgefällt worden wäre. Auf diese Weise wurden 25,28 % *Br* als *AgBr* niedergeschlagen. Man bekam also um etwa 2 % mehr *Br*, als obiger Annahme entsprechen würde. Es hat sich jedoch beim Bromäthandisulfonsauren Natrium gezeigt, daß schon beim längeren Stehen bei Zimmertemperatur sich das Salz in wässeriger Lösung zu zersetzen beginnt und daß durch $AgNO_3$ bei einem halbtägigen Stehen

etwa 2% *Br* niedergeschlagen werden; beim Kaliumsalz konnte dieser Versuch nicht gemacht werden. Da es nicht gelang, dieses Salz frei von *KBr* darzustellen. Nimmt man aber an, daß bei diesem Salz etwa ebensoviel *Br* abgespalten wird, wie beim Natriumsalz, so würde dieser Bromverlust, auf die Menge des Salzes berechnet, ebenfalls 2% ergeben, da ja die beiden Salze fast dasselbe Molekulargewicht besitzen (*Na*-Salz + 1 aq = 229, *K*-Salz = 227). Zieht man nun von den obigen 25,28% *Br* 2% ab, so hat man ungefähr den wahren Wert der Brommenge, die nur vom *KBr* stammt. Man bekommt dann 23,28% *Br*, was mit obiger Annahme wohl übereinstimmt.

Das Ergebnis dieser chemischen Untersuchungen läßt sich in kurzem folgendermaßen zusammenfassen: Das Aethylenbromid gibt bei Anwesenheit von Alkalisulfit verhältnismäßig leicht beide Bromatome gegen je eine SO_3X-Gruppe ab und bildet so die äthandisulfonsauren Salze. Diese sind gemäß der großen Reaktionsfähigkeit zwischen Aethylenbromid und Alkalisulfit sehr beständig. Es gelingt dagegen nur unter ganz besonderen Bedingungen, nur ein Bromatom des Aethylenbromids gegen eine SO_3X-Gruppe auszutauschen. Die dadurch gebildeten bromäthandisulfonsauren Salze sind sehr unbeständig und zeigen das Bestreben, in äthandisulfonsaure Salze überzugehen.

B. Krystallographischer Teil.

Die Salze der symmetrischen Aethandisulfonsäure $(CH_2.SO_3H)_2$ zeichnen sich durch ihr gutes Krystallisationsvermögen aus.

Von den Salzen der Alkaligruppe krystallisieren das Kaliumäthandisulfonat und das Ammoniumäthandisulfonat wasserfrei und zwar in monokliner Krystallform. Beide sind miteinander isomorph. Das Natriumäthandisulfonat enthält 2 Mol. Krystallwasser und ist dimorph. Beide Formen gehören dem monoklinen Krystallsystem an. Ihr Umwandlungspunkt liegt etwa bei 15°. Das angebliche Natriumäthandisulfonat-Dihydrat, das von Buff im Jahre 1868 dargestellt und von Groth gemessen und veröffentlicht[1]) wurde, zeigt mit keiner der beiden Formen Übereinstimmung. Auch konnte aus bromwasserstoffsaurer Lösung kein wasserfreies Natriumsalz erhalten werden, wie es Buff dargestellt haben will. Das Lithiumäthandisulfonat-Dihydrat krystallisiert ebenfalls monoklin, ist aber mit dem Natriumsalz nicht isomorph.

Während das Natriumsalz mit dem Lithiumsalz keine Doppelsalze bildet, gibt das Natriumsalz einerseits und das Lithiumsalz andererseits sowohl mit dem Kaliumsalz als auch mit dem Ammoniumsalz Doppelsalze, die aber alle verschiedene Zusammensetzung zeigen. Das monokline Natrium-

1) Chemische Krystallographie von P. Groth, III. Teil, S. 119, 123—124.

Ammoniumdoppelsalz ist wasserfrei und enthält die beiden Alkalien im Verhältnis von $Na : NH_4 = 2 : 1$. Es zeigt in seinen Krystallwinkeln große Ähnlichkeit mit den wasserfreien einfachen Alkalisalzen. Das wasserfreie monokline Lithium-Ammoniumdoppelsalz enthält $Li : NH_4 = 1 : 1$. Das Natrium-Kaliumdoppelsalz krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser im Verhältnis von $Na : K = 1 : 1$ und gehört dem rhombischen Krystallsystem an. Sein Axenverhältnis nähert sich sehr dem vom *A*-Natriumsalz. Das Lithium-Kaliumdoppelsalz endlich im Verhältnis von $Li : K = 1 : 1$ krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser in monokliner Form.

Von den Erdalkalisalzen sind wasserfrei das in der Wärme auskrystallisierende Baryumäthandisulfonat und das Calciumäthandisulfonat. Beide sind rhombisch und wahrscheinlich miteinander isomorph. Da das Calciumsalz wegen seiner geringen Löslichkeit nur ganz kleine Krystalle lieferte, an denen noch dazu nur die 3 Pinakoide beobachtet werden konnten, so konnte kein Axenverhältnis aufgestellt werden. In der Kälte krystallisiert aus der wässerigen Baryumsalzlösung das rhombische Baryumäthandisulfonat-Monohydrat aus. Davon existiert noch eine zweite monokline Form, die aber nur in isomorpher Mischung mit dem Strontiumsalz vorkommt. Das Strontiumäthandisulfonat-Monohydrat zeichnet sich durch seinen Trimorphismus aus. Aus der wässerigen Salzlösung erhält man zwei verschiedene, monokline Formen, deren Umwandlungspunkt bei etwa 60° liegt. Die dritte, rhombische Form existiert nur in isomorpher Mischung mit dem Baryumsalz. Läßt man nämlich aus einer mit Baryum- und Strontiumsalz gesättigten, wässerigen Lösung in der Kälte sich Krystalle bilden, so entstehen rhombische Mischkrystalle von der Form des Baryumsalzes. Enthalten diese Mischkrystalle sehr viel Strontiumsalz, so werden sie, wahrscheinlich infolge von Umlagerung, sehr rasch trüb. In der Wärme krystallisieren monokline Mischkrystalle aus, die die Form des unterhalb 60° auskrystallisierenden Strontiumsalzes zeigen.

Von den Metallsalzen krystallisieren mit 2 Mol. Krystallwasser das Cadmiumäthandisulfonat-Dihydrat und das Zinkäthandisulfonat-Dihydrat in trikliner Form. Beide sind miteinander isomorph. Vom Zinksalz konnte das Axenverhältnis nicht bestimmt werden, da es nur in dünntafeligen Krystallen vorkommt, die noch dazu aus Zwillingslamellen zusammengesetzt sind. Aus der wässerigen Lösung des Zinksalzes erhält man oberhalb 25° das trikline Zinkäthandisulfonat-Trihydrat. Die beiden Tetrahydrate, das Cupriäthandisulfonat-Tetrahydrat und das Magnesiumäthandisulfonat-Tetrahydrat krystallisieren ebenfalls triklin und sind miteinander isomorph. Vom Magnesiumsalz existiert noch das aus seiner wässerigen Lösung unterhalb etwa 10° auskrystallisierende Magnesiumäthandisulfonat-Oktohydrat. Es gehört dem rhombischen System an. Da es an der Luft sofort verwittert, konnten keine Winkel gemessen werden.

1. Salze der Alkaligruppe.

Natriumäthandisulfonat-Dihydrat $(CH_2SO_3)_2Na_2 + 2H_2O$.

A-Salz (oberhalb 15° auskrystallisierend).

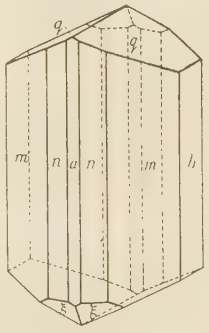
Spec. Gewicht[1]) = 1,939; V[2]) = 139,25.

Monoklin. $a : b : c = 0{,}7893 : 1 : 0{,}4624$; $\beta = 91°\,34'$.

$\chi = 5{,}7253$; $\psi = 7{,}2537$; $\omega = 3{,}3541$.

Die häufigste Combination ist $m\{110\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$; letztere Fläche nur schmal; die Krystalle sind nach der c-Axe prismatisch gestreckt (Fig. 1), häufig tafelig nach $m(110)$, seltener nach $b\{010\}$. Manchmal treten nur $m\{110\}$ und $q\{011\}$ auf, wobei beide Flächenarten gleichmäßig ausgebildet sind. Dadurch entstehen pseudooktaëdrische Formen. Seltener und nur klein ausgebildet treten die Flächen $n\{210\}$, $\xi\{\bar{2}11\}$ auf, sehr selten $a\{100\}$. Zwillinge sind sehr selten. Zwillingsebene senkrecht zur c-Axe, wobei der eine Krystall gegen den andern um 180° um die c-Axe gedreht erscheint. In wässeriger Lösung beträgt der Umwandlungspunkt ungefähr 15°. Dieser wird aber bei Anwesenheit von *NaBr* um mehrere Grade herabgedrückt. Bei Gegenwart von Lithiumäthandisulfonat krystallisiert stets das *A*-Salz aus, auch wenn die Lösung unter 0° abgekühlt wird.

Fig. 1.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*76° 34'[3])
$m : a = (110) : (100)$	38° 17'	38 20
$m : b = (110) : (010)$	51 53	51 40
$q : b = (011) : (010)$	65 11	65 12
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	—	*49 38
$q : a = (011) : (100)$	88 35	88 35
$\xi : q = (\bar{2}11) : (011)$	47 35	47 6
$\xi : a = (21\bar{1}) : (100)$	43 50	44 21
$m : q = (110) : (011)$	—	*73 46
$'\xi : q = (\bar{2}\bar{1}1) : (011)$	64 30	64 12
$\xi : m = (21\bar{1}) : (110)$	41 44	41 53
$q : m' = (011) : (\bar{1}10)$	76 5	76 20
$m : n = (110) : (210)$	16 17	16 26
$n : n = (210) : (2\bar{1}0)$	44 0	44 2

1) Das specifische Gewicht wurde mit der Westphal'schen Wage bestimmt.

2 Unter »V« ist das Äquivalentvolumen zu verstehen.

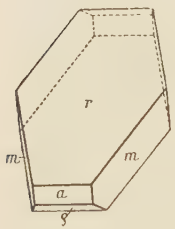
3) Die mit * bezeichneten Winkel sind die Fundamentalwinkel.

	Berechnet:	Beobachtet:
$n : q = (210) : (011) =$	79°37′	79°45′
$n : {}'q = (210) : (0\bar{1}1)$	82 17	82 25
$n : \xi = (210) : (21\bar{1})$	38 57	39 10
$'\xi : n = (2\bar{1}1) : (210)$	56 57	56 40
$'\xi : m = (2\bar{1}1) : (110)$	67 17	67 30
$'\xi : b = (\bar{2}11) : (010)$	73 5	73 3
$\xi : \xi = (21\bar{1}) : (2\bar{1}1)$	33 50	33 53

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ deutlich.

Optische Axenebene[1]) $\perp$ zu $b\{010\}$, $\perp$ zur Kante $(011 : 01\bar{1})$. Die Normale zur Kante $[011 : 0\bar{1}1]$ ist spitze Bisectrix; optischer Axenwinkel sehr groß. Auf (110) Auslöschungsschiefe 34° zur Kante $110 : 1\bar{1}0$.

Fig. 2.



B-Salz.

Spec. Gewicht = 1,880; $V = 143{,}62$.

Monoklin. $a : b : c = 2{,}2269 : 1 : 1{,}3633$;

$\beta = 96°38'$.

$\chi = 8{,}0720$; $\psi = 3{,}6248$; $\omega = 4{,}9417$.

An den nach $r\{101\}$ tafeligen Krystallen treten noch die Flächen $a\{100\}$, $m\{110\}$, selten $\varrho\{10\bar{1}\}$ auf (Fig. 2).

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : r = (100) : (101) =$	—	*53°46′
$r : \varrho' = (101) : (\bar{1}01)$	—	*62 48
$\varrho : a = (10\bar{1}) : (100)$	63°26′	63 28
$m : m' = (110) : (\bar{1}10)$	—	*48 40
$m : a = (110) : (100)$	65 40	65 39
$m : r = (110) : (101)$	76 0	75 53
$m : \varrho = (110) : (10\bar{1})$	79 23	79 28

Optische Axenebene $b\{010\}$; die spitze Bisectrix bildet mit der Normale zu $\{100\}$ nach unten einen Winkel von 25°. Scheinbarer optischer Axenwinkel 20°. Auf (100) Austritt beider optischer Axen.

Lithiumäthandisulfonat-Dihydrat $(CH_2SO_3)_2Li_2 + 2H_2O$.

Spec. Gewicht = 1,817; $V = 131{,}98$.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}5717 : 1 : 2{,}5939$; $\beta = 111°7'$.

$\chi = 5{,}1138$; $\psi = 3{,}2536$; $\omega = 8{,}4396$.

Die in der Kälte gebildeten Krystalle unterscheiden sich in der Form bedeutend von den in der Wärme entstandenen. Die häufigste Combination

1) Die optische Orientierung bezieht sich immer auf Natriumlicht.

der ersteren (Fig. 3) ist $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, seltener und nur untergeordnet $\varrho\{\bar{1}01\}$, sehr selten $q\{011\}$ und $\omega\{\bar{1}12\}$. In der Wärme treten auf $c\{001\}$, $q\{011\}$, $\omega\{\bar{1}12\}$, $m\{110\}$, sehr selten $a\{100\}$; diese Krystalle (Fig. 4) sind prismatisch gestreckt nach der Kante $[011:001]$, wobei sie meist tafelförmig nach c sind. Zwillinge häufig. Zwillingsebene (110), wobei der eine Krystall gegen den anderen um die Normale zu (110) um 180° gedreht erscheint. Dadurch, daß sie nach (001) tafelig sind, entstehen schwalbenschwanzartige Formen.

Fig. 3.

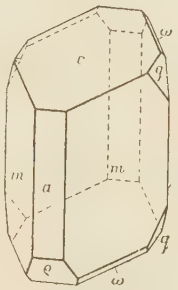
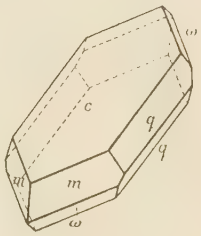


Fig. 4.



	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001)$	—	*68° 53′
$c : \varrho' = (001) : (\bar{1}01)$	—	*73 37
$\varrho : a = (10\bar{1}) : (100)$	37° 30′	37 30
$a : m = (100) : (110)$	56 44	56 43
$m : m' = (110) : (\bar{1}10)$	—	*66 32
$a : q = (100) : (011)$	82 2	81 54
$q : m' = (011) : (\bar{1}10)$	45 43	45 50
$c : m = (001) : (110)$	78 36	78 35
$\omega' : c = (\bar{1}12) : (001)$	63 10	63 30
$\omega : m = (11\bar{2}) : (110)$	38 14	37 54
$c : q = (001) : (011)$	67 33	67 33
$q : q = (011) : (01\bar{1})$	44 54	44 50
$q : m = (011) : (110)$	31 59	31 51
$\omega' : q = (\bar{1}12) : (011)$	28 51	28 52
$\omega : \varrho = (11\bar{2}) : (10\bar{1})$	54 55	55 3
$\varrho : m = (10\bar{1}) : (110)$	64 12	64 15
$\omega : \omega = (11\bar{2}) : (1\bar{1}\bar{2})$	99 8	99 35

Spaltbarkeit nach $\{001\}$ und $\{100\}$ gut; nach m undeutlich.

Optische Axenebene $\perp b\{010\}$; spitze Bisectrix 8° zur Normale zu $\{100\}$ nach unten geneigt. Auslöschungsschiefe auf $110:13°$ zur Kante $(110:100)$.

Kaliumäthandisulfonat $(CH_2SO_3)_2K_2$.

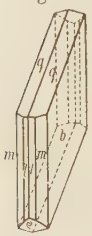
Spec. Gewicht = 2,221; $V = 119{,}76$.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}2594 : 1 : 0{,}5816$; $\beta = 126° 18′$.

$\chi = 7{,}4002$; $\psi = 5{,}8759$; $\omega = 3{,}4175$.

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $q\{011\}$, $m\{110\}$, $l\{320\}$, letztere Fläche nur sehr schmal; seltener und ebenfalls schmal $n\{310\}$; sehr selten und untergeordnet $\varrho\{\bar{1}01\}$. Die Krystalle sind entweder tafelig nach $b\{010\}$ (Fig. 5); dann treten nur die Prismenflächen $m\{110\}$ und $l\{320\}$ auf; oder sie sind prismatisch nach der c-Axe, dann treten noch $n\{310\}$ und ferner eine Reihe weiterer, nur ganz schmal ausgebildeter Prismenflächen auf.

Fig. 5.



	Berechnet:	Beobachtet:
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*50° 14′
$q : b = (011) : (010)$	64° 53′	64 53
$b : m = (010) : (110)$	—	*44 35
$m : l = (110) : (320)$	11 19	11 20
$l : n = (320) : (310)$	15 25	15 20
$n : n = (310) : (3\bar{1}0)$	37 22	37 50
$q : m = (011) : (110)$	—	*47 16
$q : 'm = (011) : (1\bar{1}0)$	85 45	85 36
$l : l = (320) : (3\bar{2}0)$	68 12	68 7
$q : l = (011) : (320)$	47 1	—
$q : n = (011) : (310)$	50 56	—
$\varrho' : q = (\bar{1}01) : (011)$	77 16	78 0 ca.

Optische Axenebene $b\{010\}$; Spaltbarkeit nach (011) undeutlich.

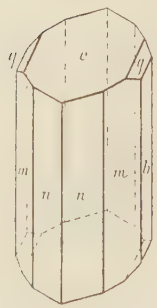
Ammoniumäthandisulfonat $(CH_2SO_3)_2(NH_4)_2$.

Spec. Gewicht = 1,770; $V = 126{,}56$.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}1647 : 1 : 0{,}6959$; $\beta = 120° 21'$.
$\chi = 6{,}5877$; $\psi = 5{,}6560$; $\omega = 3{,}9360$.

Gewöhnliche Combination: $c\{001\}$, $m\{110\}$, schmal $n\{210\}$, $b\{010\}$; selten $q\{011\}$; prismatisch nach der c-Axe (Fig. 6).

Fig. 6.



	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110) =$	—	*43° 50′
$m : n = (110) : (210)$	18° 39′	18 38
$n : n = (210) : (2\bar{1}0)$	55 2	55 14
$b : q = (010) : (011)$	—	*59 1
$q : c = (011) : (001)$	30 59	30 59
$c : m = (001) : (110)$	69 31	69 41
$c : n = (001) : (210)$	63 23	63 37
$q : m = (011) : (110)$	—	*47 50
$q : n = (011) : (210)$	51 32	51 49
$q : 'n = (011) : (2\bar{1}0)$	81 35	81 39
$q : 'm = (011) : (1\bar{1}0)$	94 5	94 6

Spaltbarkeit nach (011) undeutlich.

Optische Axenebene $b\{010\}$; auf $c\{001\}$ tritt eine optische Axe aus, die mit der Normale zu c einen Winkel von 37° nach oben einschließt.

Natriumkaliumäthandisulfonat-Dihydrat $(CH_2SO_3)_2NaK + 2H_2O$.

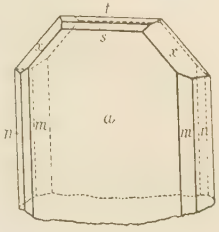
Spec. Gewicht = 1,947; $V = 146{,}89$.

Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}7467 : 1 : 0{,}5563$.

$\chi = 5{,}2803$; $\psi = 7{,}0715$; $\omega = 3{,}9339$.

Fig. 7.



Die nach $a\{100\}$ dünntafeligen Krystalle zeigen $m\{110\}$, $n\{120\}$ schmal, $x\{121\}$, $s\{102\}$; selten und untergeordnet $t\{104\}$ (Fig. 7).

		Berechnet:	Beobachtet:
$a : m$	$= (100) : (110) =$	—	*36° 45′
$m : n$	$= (110) : (120)$	19° 27′	19 26
$n : n'$	$= (120) : (\bar{1}20)$	67 36	67 36
$s : a$	$= (102) : (100)$	69 34	69 25
$s : t$	$= (102) : (104)$	9 53	9 50
$t : t$	$= (104) : (\bar{1}04)$	21 6	21 24
$x : n$	$= (121) : (120)$	36 27	36 17
$x : a$	$= (121) : (100)$	—	*63 25
$x : x'$	$= (121) : (\bar{1}21)$	53 10	53 6
$x : m$	$= (121) : (110)$	40 40	40 32
$x : x$	$= (121) : (1\bar{2}1)$	82 58	83 12
$x : s$	$= (121) : (102)$	44 1	44 6
$s : m$	$= (102) : (110)$	73 45	73 47
$s : n$	$= (102) : (120)$	78 48	78 53

Spaltbarkeit nach $s\{102\}$ undeutlich.

Optische Axenebene wahrscheinlich $a\{100\}$.

Dinatriumammoniumäthandisulfonat

$(CH_2SO_3)_6Na_4(NH_4)_2$.

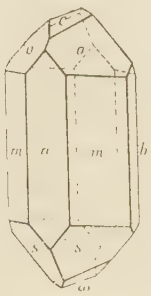
Spec. Gewicht = 1,8915; $V = 122{,}13$.

Monoklin.

$a : b : c = 1{,}5637 : 1 : 0{,}5906$; $\beta = 101° 17′$.

$\chi = 8{,}0188$; $\psi = 5{,}1280$; $\omega = 3{,}0286$.

Fig. 8.



Die nach der c-Axe langprismatischen Krystalle zeigen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, nicht so häufig und klein ausgebildet $o\{121\}$, $s\{\bar{3}21\}$; sehr klein $\omega\{\bar{1}\bar{1}1\}$; nie wurde die entsprechende Fläche $\{\bar{1}11\}$ beobachtet, obwohl Ätzfiguren keinerlei Asymmetrie zeigten (Fig. 8).

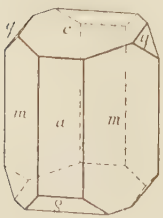
		Berechnet:	Beobachtet:
$a : c$	$= (100) : (001) =$	—	*78° 43′
$b : m$	$= (010) : (110)$	33° 7′	33 8
$m : a$	$= (110) : (100)$	—	*56 53
$a : o$	$= (100) : (121)$	69 18	69 17
$o : s'$	$= (121) : (\bar{3}21)$	52 25	52 22
$s : a$	$= (32\bar{1}) : (100)$	58 17	58 25
$m : c$	$= (110) : (001)$	83 52	83 52
$c : p'$	$= (001) : (\bar{1}11)$	—	*36 35
$p : m$	$= (11\bar{1}) : (110)$	59 33	59 30
$m : o$	$= (110) : (121)$	37 42	37 42
$s : m$	$= (32\bar{1}) : (110)$	33 47	33 50
$b : o$	$= (010) : (121)$	44 26	44 27
$o : o$	$= (121) : (1\bar{2}1)$	91 8	91 10
$b : s'$	$= (010) : (\bar{3}21)$	49 31	49 25
$s : s$	$= (\bar{3}21) : (\bar{3}\bar{2}1)$	80 58	80 58
$\omega : b$	$= (11\bar{1}) : (010)$	59 51	59 59
$\omega : a$	$= (11\bar{1}) : (100)$	80 55	80 55
$\omega' : m$	$= (\bar{1}11) : (110)$	70 28	70 28
$\omega' : o$	$= (\bar{1}11) : (121)$	35 15	35 16
$\omega : s$	$= (11\bar{1}) : (32\bar{1})$	28 48	28 45
$o : c$	$= (121) : (001)$	48 33	48 36
$o : m'$	$= (121) : (\bar{1}10)$	66 6	66 2
$s' : c$	$= (\bar{3}21) : (001)$	64 8	64 5
$s' : m$	$= (\bar{3}21) : (110)$	75 8	75 5

Spaltbarkeit nach (100) vollkommen.

Optische Axenebene $\perp$ zu $b\{010\}$, $\perp$ zu $c\{001\}$; Normale zu c ist stumpfe Bisectrix.

Lithiumkaliumäthandisulfonat-Monohydrat $(CH_2SO_3)_2Li,K + 1\,H_2O$.

Fig. 9.



Spec. Gewicht = 1,874; $V = 134{,}40$.

Monoklin.

$a : b : c = 1{,}2401 : 1 : 1{,}2753$; $\beta = 104° 41′$.

$\chi = 5{,}5138$; $\psi = 4{,}4462$; $\omega = 5{,}6703$.

Häufigste Combination: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, seltener und untergeordnet $o\{\bar{1}01\}$; sehr selten $q\{011\}$ (Fig. 9).

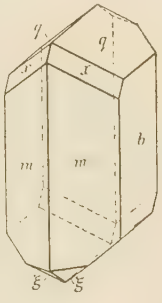
		Berechnet:	Beobachtet:
$a : m$	$= (100) : (110) =$	—	*50° 11′
$m : m'$	$= (110) : (\bar{1}10)$	79° 38′	79 38
$a : c$	$= (100) : (001)$	—	*75 19

		Berechnet:	Beobachtet:
$c : \varrho' = (001) : (\bar{1}01) =$		—	*52° 3′
$\varrho : a = (10\bar{1}) : (100)$		52° 38′	52 37
$m : q = (110) : (011)$		46 10	46 19
$q : \varrho' = (011) : (\bar{1}01)$		66 42	66 36
$\varrho : m = (10\bar{1}) : (110)$		67 8	67 6
$c : m = (001) : (110)$		80 40	80 40
$c : q = (001) : (011)$		50 58	51 30 ca.
$q : a = (011) : (100)$		80 49	80 44
$q : m' = (011) : (\bar{1}10)$		60 22	60 35

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ gut.

Optische Axenebene $b\{010\}$; spitze Bisectrix ist gegen die Normale zu $c\{001\}$ 41° nach vorn geneigt. Scheinbarer optischer Axenwinkel 82°. Auf $c\{001\}$ tritt also eine optische Axe senkrecht aus. Auslöschungsschiefe auf (110) beträgt 21° gegen die Kante (110) : (100).

Fig. 10.



Lithiumammoniumäthandisulfonat $(CH_2SO_3)_2Li, NH_4$.

Spec. Gewicht = 1,768; $V = 120{,}48$.

Monoklin.

$a : b : c = 0{,}7627 : 1 : 0{,}7799$; $\beta = 96° 46'$.

$\chi = 4{,}4895$; $\psi = 5{,}8863$; $\omega = 4{,}5908$.

Die nach der c-Axe prismatischen Krystalle zeigen $m\{110\}$, $b\{010\}$, $q\{011\}$, seltener und sehr klein $x\{121\}$, $\xi\{\bar{1}12\}$ (Fig. 10).

		Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110) =$		—	*52° 52′
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$		74° 16′	74 17
$b : q = (010) : (011)$		—	*52 15
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$		75 30	75 34
$x : b = (121) : (010)$		44 19	44 24
$x : x = (121) : (1\bar{2}1)$		91 22	91 12
$\xi' : b = (\bar{1}12) : (010)$		70 5	70 6
$\xi : \xi = (11\bar{2}) : (1\bar{1}\bar{2})$		39 50	39 53
$x : m = (121) : (110)$		31 35	31 24
$x : q = (121) : (011)$		32 4	32 15
$m : q = (110) : (011)$		—	*63 39
$\xi' : q = (\bar{1}12) : (011)$		30 23	30 29
$'\xi : m = (1\bar{1}\bar{2}) : (110)$		85 58	85 56
$x : m' = (121) : (\bar{1}10)$		89 19	89 24
$q : m' = (011) : (\bar{1}10)$		72 49	72 53
$\xi : m = (11\bar{2}) : (110)$		61 12	61 11

Spaltbarkeit nach $\xi\{\bar{1}12\}$ gut.
Optische Axenebene $\perp$ zu $b\{010\}$.

2. Salze der Erdalkaligruppe.

Baryumäthandisulfonat $(CH_2SO_3)_2Ba$.

Fig. 11.

Spec. Gewicht = 2,779; $V = 117{,}13$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}7678 : 1 : 0{,}9062$.

$\chi = 4{,}2394$; $\psi = 5{,}5215$; $\omega = 5{,}0036$.

Die nach $b\{010\}$ dünntafeligen Krystalle (Fig. 11) sind sehr flächenarm und zeigen außerdem nur $m\{110\}$; $r\{101\}$. Die Fläche $b\{010\}$ ist stets gewölbt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	—	*99° 28′
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*75 2
$m : b = (110) : (010)$	52° 29′	52 26
$m : r = (110) : (101)$	52 45	52 20 ca.

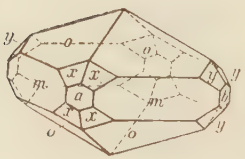
Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ deutlich.

Optische Axenebene $c\{001\}$. b-Axe spitze Bisectrix. Scheinbarer optischer Axenwinkel ca. 70°.

Baryumäthandisulfonat-Monohydrat $(CH_2SO_3)_2Ba + 1\,H_2O$.

Spec. Gewicht = 2,673; $V = 128{,}51$.

Fig. 12.



Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}9374 : 1 : 0{,}4051$.

$\chi = 7{,}0539$; $\psi = 7{,}5247$; $\omega = 3{,}0479$.

Häufigste Combination $m\{110\}$, $o\{111\}$, wodurch pseudotetragonale Formen entstehen; weniger häufig $x\{311\}$ und $y\{131\}$; seltener $a\{100\}$ und $b\{010\}$ (Fig. 12). Bei den isomorphen Mischkrystallen des Baryum- und Strontiumsalzes verdrängt die Form $x\{311\}$ fast alle anderen Flächen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100) =$	43° 9′	43° 24′
$x : a = (311) : (100)$	39 49	39 55
$x : o = (311) : (111)$	28 21	28 10
$o : o' = (111) : (\bar{1}11)$	—	*43 40
$y : b = (131) : (010)$	41 52	41 47
$y : o = (131) : (111)$	27 44	27 46
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	—	*40 48
$o : m = (111) : (110)$	59 21	59 21
$o : 'o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	61 18	61 18

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : {}'m = (111) : (1\bar{1}0)$	$= 88^0\ 6'$	$88^0\ 4'$
$x : m = (311) : (110)$	$43\ 33$	—
$'x : m = (3\bar{1}1) : (110)$	$66\ 40$	$67\ 3$
$y : m = (131) : (110)$	$45\ 22$	—
$y' : m = (\bar{1}31) : (110)$	$71\ 34$	$71\ 20$
$x : x = (311) : (3\bar{1}1)$	$27\ 50$	$27\ 55$
$y : y' = (131) : (\bar{1}31)$	$30\ 42$	$30\ 34$
$x : y = (311) : (131)$	$41\ 45$	$41\ 45$
$x : b = (311) : (010)$	$76\ 5$	—
$y : a = (131) : (100)$	$74\ 39$	—

Optische Axenebene $b\{010\}$; c-Axe spitze Bisectrix.

Strontiumäthandisulfonat-Monohydrat $(CH_2SO_3)_2Sr + 1\,H_2O$.

A. Oberhalb ca. 60° auskrystallisierend.

Spec. Gewicht = 2,355; $V = 124{,}63$.

Monoklin. $a : b : c = 0{,}5347 : 1 : 0{,}0641$; $\beta = 101^0\ 3'$.

Combination: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$; meßbare Krystalle bekommt man nur selten und nur sehr kleine, höchstens 1 mm große. Da das Klinodoma so flach ist, daß es fast in die Basis übergeht, so ist der Wert für die c-Axe ungewöhnlich.

	Berechnet:	Beobachtet:
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$= 7^0\ 10'$	$7^0\ 15'$
$q : b = (011) : (010)$	—	$*86\ 25$
$m : b = (110) : (010)$	—	$*62\ 19$
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$55\ 22$	$55\ 17$
$m : q = (110) : (011)$	—	$*77\ 40$
$m : {}'q = (110) : (0\bar{1}1)$	$81\ 3$	$80\ 53$

Optische Axenebene $b\{010\}$.

B. Unterhalb 60° auskrystallisierend.

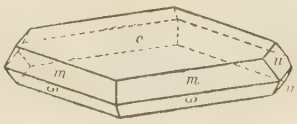
Spec. Gewicht = 2,453; $V = 119{,}65$.

Monoklin.

$a : b : c = 0{,}5004 : 1 : 0{,}7931$; $\beta = 105^0\ 28'$.

$\chi = 3{,}3968$; $\psi = 6{,}7883$; $\omega = 5{,}3838$.

Fig. 13.



An den nach $c\{001\}$ flachtafeligen Krystallen treten noch auf $m\{110\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$ schmal; selten und untergeordnet $u\{021\}$. $c\{001\}$ ist stark gewölbt und gestreift (Fig. 13).

		Berechnet:	Beobachtet:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	—	*51°30′
$m : c$	$= (110) : (001)$	76° 6′	nicht meßbar
$\omega' : c$	$= (\bar{1}11) : (001)$	71 20	» »
$\omega : m$	$= (11\bar{1}) : (110)$	—	*32°34′
$q : c$	$= (011) : (001)$	37 24	—
$u : c$	$= (021) : (001)$	56 49	56 40
$\omega : \omega$	$= (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	—	*50 10
$m : u$	$= (110) : (021)$	60 20	60 19
$\omega' : u$	$= (\bar{1}11) : (021)$	57 59	58 1
$\omega : {}'m$	$= (11\bar{1}) : (1\bar{1}0)$	61 41	61 46
$u : u$	$= (021) : (02\bar{1})$	66 22	66 40

Optische Axenebene ⊥ zu $b\{010\}$; sie ist gegen die Normale zu $c\{001\}$ um 10° nach vorn geneigt. Winkel der optischen Axen sehr groß.

3. Metallsalze.

Cadmiumäthandisulfonat-Dihydrat $(CH_2SO_3)_2Cd + 2\overset{\circ}{H}_2O$.

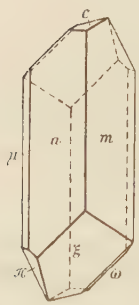
Spec. Gewicht = 2,570; $V = 130{,}90$.

Triklin. $a : b : c = 1{,}7421 : 1 : 1{,}0515$.

$\alpha = 90°1'$; $\beta = 101°56'$; $\gamma = 100°54'$.

$\chi = 7{,}3286$; $\psi = 4{,}2067$; $\omega = 4{,}4233$.

Fig. 14.



Häufigste Combination: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $\pi\{\bar{1}11\}$, $\xi\{\bar{2}11\}$, selten $c\{001\}$, $\omega\{\bar{1}\bar{1}1\}$; prismatisch nach der c-Axe. Einzelkrystalle sind selten (Fig. 14). Zwillinge häufig und nach zwei Gesetzen:

1) Zwillingsebene parallel zur c-Axe, senkrecht zur Fläche $a\{100\}$, wobei der eine Krystall gegen den anderen um 180° um die Normale zur Zwillingsebene gedreht erscheint.

2) Zwillingsebene $a\{100\}$, wobei der eine Krystall gegen den anderen um 180° um die Normale zu a gedreht erscheint.

Durch diese Zwillingsbildungen entstehen pseudomonokline Krystalle Außerdem kommen auch Vierlinge vor; dabei sind zwei Zwillinge von demselben Zwillingsgesetz miteinander nach dem anderen Zwillingsgesetz verzwillingt. Auf diese Weise entstehen pseudorhombische Formen.

		Berechnet:	Beobachtet:
$\mu : m$	$= (\bar{1}10) : (110)$	—	*71°32′
$m : a$	$= (110) : (100)$	—	*61 34
$a : \mu$	$= (100) : (1\bar{1}0)$	46°54′	46 49

		Berechnet:	Beobachtet:
$m : c$	$= (110) : (001) =$	—	*84°15′
$\mu : c$	$= (1\bar{1}0) : (001)$	—	*81 43
$c : \pi$	$= (001) : (\bar{1}11)$	—	*60 14
$\pi : \mu'$	$= (\bar{1}11) : (\bar{1}10)$	38° 3′	38 3
$a : c$	$= (100) : (001)$	77 50	77 53
$a : \omega$	$= (100) : (\bar{1}\bar{1}1)$	103 42	104 12
$\omega : \xi$	$= (11\bar{1}) : (21\bar{1})$	24 12	23 58
$\xi : a$	$= (21\bar{1}) : (100)$	52 6	51 57
$m : \xi$	$= (110) : (21\bar{1})$	36 33	36 26
$\pi : a$	$= (11\bar{1}) : (100)$	62 5	61 53
$b : c$	$= (010) : (001)$	92 21	—

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ sehr vollkommen.

Optische Axenebene fast senkrecht zur Zonenaxe $(110) : (21\bar{1})$. Stumpfe Bisectrix ist gegen die Normale zu (110) 10°—15° nach oben geneigt. Scheinbarer optischer Axenwinkel etwa 80°. Auf (110) beträgt die Auslöschungsschiefe 7° gegen die Kante $(110) : (21\bar{1})$.

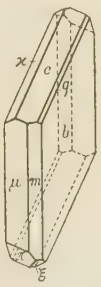
Zinkäthandisulfonat-Dihydrat $(CH_2SO_3)_2Zn + 2H_2O$.

Spec. Gewicht = 1,840.

Triklin ?

Die sehr dünntafeligen Krystalle sind wahrscheinlich die mit dem Cadmiumsalz isomorphe Form. Winkel konnten keine gemessen werden. Aus der tafeligen Fläche tritt eine optische Axe aus, wobei die optische Axenebene nur um einige Grade von der Senkrechten zu einer Kante abweicht. Dreht man den Krystall im Polarisationsapparat um 45°, so geht der dunkle Strich des Interferenzbildes nicht wie gewöhnlich in eine dunkle Curve über, sondern in eine helle, was durch Zwillingslamellen verursacht wird. Aus einer gesättigten wässerigen Lösung des Zink- und Cadmiumsalzes entstehen Mischkrystalle von der Form des Cadmiumsalzes.

Fig. 15.



Zinkäthandisulfonat-Trihydrat $(CH_2SO_3)_2Zn + 3H_2O$.

Spec. Gewicht = 2,043; $V = 150{,}46$.

Triklin. $a : b : c = 0{,}5718 : 1 : 0{,}7813$.

$\alpha = 94°0′$; $\beta = 110°28′$; $\gamma = 90°30′$.

$\chi = 4{,}0699$; $\psi = 7{,}1177$; $\omega = 5{,}5611$.

Häufigste Combination: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $c\{001\}$, $\varkappa\{0\bar{1}1\}$, seltener und untergeordnet $q\{011\}$, $\xi\{11\bar{2}\}$, $\pi\{\bar{1}11\}$; tafelig nach $b\{010\}$ (Fig. 15).

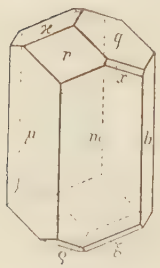
	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110)$	—	*60° 51′
$m : \mu = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*55 6
$\mu : b = (\bar{1}10) : (010)$	64° 3′	64 3
$b : q = (010) : (011)$	—	*51 9
$q : c = (011) : (001)$	34 23	34 32
$c : \varkappa = (001) : (0\bar{1}1)$	37 28	37 25
$\varkappa : b = (01\bar{1}) : (010)$	57 0	57 8
$\mu : \varkappa = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}1)$	59 52	59 43
$\varkappa : \xi' = (0\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}2)$	39 49	40 3
$\xi' : \mu' = (\bar{1}\bar{1}2) : (\bar{1}10)$	80 19	80 5
$\mu : c = (1\bar{1}0) : (001)$	—	*73 47
$c : \sigma = (001) : (\bar{1}12)$	43 24 [1]	—
$\sigma' : \pi' = (\bar{1}12) : (\bar{1}11)$	25 28 [1]	—
$\pi : \mu' = (\bar{1}11) : (\bar{1}10)$	37 11	37 11
$\pi : c = (\bar{1}11) : (001)$	69 2	69 10
$m : c = (110) : (001)$	—	*69 59
$c : \xi' = (001) : (\bar{1}\bar{1}2)$	45 45	45 24
$\xi : m = (11\bar{2}) : (110)$	64 16	64 40
$b : \xi = (010) : (11\bar{2})$	72 44	72 31
$b : \pi = (010) : (\bar{1}11)$	61 40	61 56

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ und $c\{001\}$ sehr vollkommen, nach $m\{110\}$ und $\mu\{1\bar{1}0\}$ gut.

Optische Axenebene ungefähr parallel zu $\xi\{11\bar{2}\}$. Stumpfe Bisectrix ungefähr parallel zur Zonenaxe $(11\bar{2}) : (110)$. Scheinbarer optischer Axenwinkel 60°—70°.

Magnesiumäthandisulfonat-Tetrahydrat $(CH_2SO_3)_2Mg + 4H_2O$.

Fig. 16.



Spec. Gewicht = 1,727; $V = 164{,}62$.

Triklin. $a : b : c = 0{,}6546 : 1 : 0{,}4066$.

$\alpha = 96°18′$; $\beta = 102°9′$; $\gamma = 94°14′$.

$\chi = 5{,}6335$; $\psi = 8{,}6060$; $\omega = 3{,}4992$.

Gewöhnliche Combination: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $q\{011\}$, $\varkappa\{0\bar{1}1\}$, $r\{101\}$, untergeordnet $\xi\{12\bar{1}\}$; sehr selten $\varrho\{\bar{1}01\}$ und $x\{121\}$; prismatisch nach der c-Axe, selten tafelig nach (101). Einzelindividuen sind selten (Fig. 16). Meistens Zwillinge mit $b\{010\}$ als Zwillingsebene, wobei der eine Krystall gegen den anderen um 180° um die Normale zu $c\{010\}$ gedreht erscheint. Dadurch entstehen pseudomonokline Formen.

1) Zur Berechnung von π notwendig.

		Berechnet:	Beobachtet:
$b : m$	$= (010) : (110)$	—	*59° 22′
$m : \mu$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	—	*65 30
$b : \mu'$	$= (010) : (\bar{1}10)$	55° 8′	55 10
$b : q$	$= (010) : (011)$	63 33	63 26
$q : \varkappa$	$= (011) : (0\bar{1}1)$	43 21	43 15
$\varkappa : b$	$= (01\bar{1}) : (010)$	73 6	73 20
$m : r$	$= (110) : (101)$	—	*54 22
$r : \varkappa$	$= (101) : (0\bar{1}1)$	34 12	33 50
$\varkappa : \xi$	$= (0\bar{1}1) : (\bar{1}2\bar{1})$	35 8	34 50
$\xi : m$	$= (12\bar{1}) : (110)$	56 18	56 49
$\mu : r$	$= (1\bar{1}0) : (101)$	—	*59 50
$r : q$	$= (101) : (011)$	—	*35 54
$q : \mu'$	$= (011) : (\bar{1}10)$	84 16	84 11
$m : x$	$= (110) : (121)$	42 36	43 0 ca.
$x : q$	$= (121) : (011)$	24 30	24 0 ca.
$q : \varrho$	$= (011) : (\bar{1}01)$	36 33	37 15
$\varrho : m$	$= (10\bar{1}) : (110)$	76 21	75 43
$q : m$	$= (011) : (110)$	67 6	67 12
$\varkappa : \mu$	$= (0\bar{1}1) : (1\bar{1}0)$	70 39	70 36
$a : b$	$= (100) : (010)$	93 0	—
$a : c$	$= (100) : (001)$	78 13	—
$r : b$	$= (101) : (010)$	87 8	87 13
$b : c$	$= (010) : (001)$	84 27	—

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ sehr vollkommen.

Optische Axenebene senkrecht zur Zonenaxe von $m\{110\}$, $r\{101\}$; die spitze Bisectrix halbiert ungefähr den Winkel zwischen $m\{110\}$ und $\xi\{12\bar{1}\}$. Scheinbarer optischer Axenwinkel etwa 60°. Auf $m\{110\}$ tritt eine optische Axe fast senkrecht aus.

Cupriäthandisulfonat-Tetrahydrat

$(CH_2SO_3)_2Cu + 4H_2O$.

Spec. Gewicht = 2,061; $V = 156{,}96$.

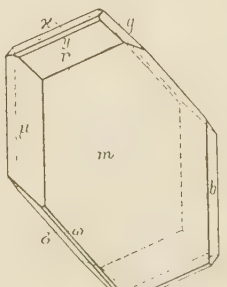
Triklin.

$a : b : c = 0{,}6527 : 1 : 0{,}4350$.

$\alpha = 95° 15'$; $\beta = 96° 39'$; $\gamma = 94° 32'$.

$\chi = 5{,}3808$; $\psi = 8{,}2438$; $\omega = 3{,}5861$.

Fig. 17.



An den nach der c-Axe prismatischen Krystallen treten auf $b\{010\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $r\{101\}$, $q\{011\}$, $\varkappa\{0\bar{1}1\}$, $\sigma\{\bar{1}21\}$; selten $\xi\{12\bar{1}\}$, $\omega\{\bar{2}11\}$, $y\{1\bar{2}1\}$. Die Krystalle sind tafelig nach $m\{110\}$ (Fig. 17). Aus einer wässerigen Lösung krystallisieren bei Anwesenheit von viel

Magnesiumsalz sehr flächenarme Mischkrystalle aus, die nur $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $\varkappa\{0\bar{1}1\}$, selten auch $r\{101\}$ aufweisen und nach $\varkappa\{0\bar{1}1\}$ tafelig sind.

		Berechnet:	Beobachtet:
$b : m$	$= (010) : (110)$	—	*60° 11′
$m : \mu$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	—	*65 15
$\mu' : b$	$= (\bar{1}10) : (010)$	54° 34′	54 45
$b : q$	$= (010) : (011)$	62 3	62 12
$q : \varkappa$	$= (011) : (0\bar{1}1)$	47 56	47 59
$\varkappa : b$	$= (0\bar{1}1) : (0\bar{1}0)$	70 1	69 51
$\mu : r$	$= (1\bar{1}0) : (101)$	—	*60 2
$r : q$	$= (101) : (011)$	—	*40 50
$q : \sigma'$	$= (011) : (\bar{1}21)$	32 59	33 3
$\sigma' : \mu'$	$= (\bar{1}21) : (\bar{1}10)$	46 9	46 4
$m : r$	$= (110) : (101)$	—	*55 46
$r : y$	$= (101) : (1\bar{2}1)$	17 25	17 26
$y : \varkappa$	$= (1\bar{2}1) : (0\bar{1}1)$	21 19	21 15
$\varkappa : \xi$	$= (01\bar{1}) : (12\bar{1})$	34 32	34 21
$\xi : m$	$= (12\bar{1}) : (110)$	50 58	50 57
$\mu : \varkappa$	$= (1\bar{1}0) : (0\bar{1}1)$	73 20	73 42
$\varkappa : \omega'$	$= (0\bar{1}1) : (\bar{2}11)$	70 41	70 21
$\omega : \mu$	$= (21\bar{1}) : (1\bar{1}0)$	35 59	35 53
$m : q$	$= (110) : (011)$	71 14	71 22
$m : \sigma'$	$= (110) : (\bar{1}21)$	89 46	89 46
$\sigma' : \omega'$	$= (\bar{1}21) : (\bar{2}11)$	27 33	27 32
$\omega' : 'm'$	$= (\bar{2}11) : (\bar{1}\bar{1}0)$	62 41	62 30
$b : \sigma$	$= (010) : (\bar{1}21)$	48 16	48 40
$\sigma' : \xi'$	$= (\bar{1}21) : (\bar{1}\bar{2}1)$	71 38	72 0 ca.
$\xi : b$	$= (12\bar{1}) : (010)$	60 6	60 0 ca.
$b : r$	$= (010) : (101)$	88 25	88 18
$a : b$	$= (100) : (010)$	93 58	—
$a : c$	$= (100) : (001)$	83 43	—
$b : c$	$= (010) : (001)$	85 14	—

Spaltbarkeit nach (010) gut.

Optische Axenebene fast senkrecht zu $\varkappa\{0\bar{1}1\}$. Auf $\varkappa\{0\bar{1}1\}$ tritt die stumpfe Bisectrix fast senkrecht aus.

Zum Schluß sollen noch die wichtigsten Werte der chemisch analog zusammengesetzten Salze der Aethandisulfonsäure miteinander verglichen werden. Es zeigt sich dabei, daß die Äquivalentvolumina der chemisch analog zusammengesetzten Salze in ihren Werten einander ziemlich nahe kommen. Auch die krystallographischen Axen und die topischen Para-

meter zeigen entweder ohne weiteres eine große Ähnlichkeit oder erst, wenn man statt der ursprünglichen Fundamentalwinkel die entsprechenden Prismen 2. Grades nimmt, die allerdings an den Krystallen nie beobachtet wurden. In den folgenden Tabellen ist in den Fällen, wo nicht die ursprünglichen Fundamentalwinkel zugrunde gelegt sind, hinter den Axenverhältnissen in Klammern durch Zahlen angezeigt, der wievielste Teil von den ursprünglichen Axenverhältnissen angenommen wurde. Die ursprünglichen Axenverhältnisse und davon abhängigen topischen Parameter sind dann seitlich darunter geschrieben.

1. Wasserfreie Salze.

	a	b	c	β	M.	D.	V.	χ	ψ	ω
XK_2 [1]	1,2594	1	0,5816	126°18′	266	2,221	119,76	7,4002	5,8759	3,4175
$X(NH_4)_2$	1,1647	1	0,6959	120 21	224	1,770	126,56	6,5877	5,6560	3,9360
$X\frac{Na_4}{3}, \frac{(NH_4)_2}{3}$	1,5637	1	0,5906	101 17	231	1,892	122,13	8,0188	5,1280	3,0286
XLi, NH_4	1,5254(2×) 0,7627	1	0,5999($\frac{2}{3}$) 0,7799	96 46	213	1,768	120,48	8,1581 4,4895	5,3482 5,8863	2,7806 4,5908
XBa	1,5356(2×) 0,7678	1	0,6042($\frac{2}{3}$) 0,9062	90 0	325,5	2,779	117,13	7,7033 4,2394	5,0165 5,5215	3,0309 5,0036

Die drei ersten Salze weisen in ihren Werten große Ähnlichkeit auf, ebenso die beiden letzten. Wenn auch das Baryumsalz rhombisch ist, so weicht beim Lithium-Ammoniumsalz der Winkel β nicht sehr stark von 90° ab.

2. Dihydrate.

	a	b	c	β	M.	D.	V.	χ	ψ	ω
$XNa_2 + 2\,aq$ A-Salz	0,7893	1	0,4624	91°34′	270	1,939	139,25	5,7253	7,2537	3,3541
$XNa_2 + 2\,aq$ B-Salz	0,7423($\frac{1}{3}$) 2,2269	1	0,4544($\frac{1}{3}$) 1,3633	96 38	270	1,880	143,62	5,5969 8,0720	7,5400 3,6248	3,4262 4,9417
$XNa,K + 2\,aq$	0,7467	1	0,5563	90 0	286	1,947	146,89	5,2803	7,0715	3,9339
$XLi_2 + 2\,aq$	0,7859($\frac{1}{2}$) 1,5717	1	0,6485($\frac{1}{4}$) 2,5939	111 7	238	1,817	131,98	5,1138 5,1138	6,5073 3,2536	4,2198 8,4396
$XCd + 2\,aq$	0,8711($\frac{1}{2}$) 1,7421	1	0,5258($\frac{1}{2}$) 1,0515	101°56′ α= 90° 1′ γ=100 54	336	2,570	130,90	5,8169 7,3286	6,6776 4,2067	3,5108 4,4233

[1] X = Säurerest $(CH_2SO_3)_2$; M. = Molekulargewicht; D. = Dichte.

Das Natriumsalz *A* zeigt mit dem Natrium-Kaliumsalz auffallende Ähnlichkeit. Nimmt man beim Natriumsalz *B* die Winkel von (310) und (031) als Fundamentalwinkel, so nimmt bei den ersten drei Salzen dieser Tabelle mit zunehmendem Äquivalentvolumen der Wert für χ ab, dagegen der Wert für ω zu. Das Lithiumsalz weist nur im Äquivalentvolumen und im Wert von χ mit den vorigen Salzen einige Ähnlichkeit auf. Wählt man aber die Winkel von (210) und (041) als Fundamentalwinkel, so nähern sich alle Werte ziemlich den der vorigen Salze. Ähnliches gilt vom Cadmiumsalz, das vor allem im Äquivalentvolumen dem Lithiumsalz sehr nahe steht.

3. Monohydrate.

	a	*b*	*c*	β	M.	D.	V.	χ	ψ	ω
$XSr + 1$ aq unterhalb 60°	0,5004	1	0,7931	105°28′	293,5	2,453	119,65	3,3968	6,7883	5,3838
$XSr + 1$ aq oberhalb 60°	0,5347	1	0,0641	101 3	293,5	2,355	124,63	—	—	—
$XBa + 1$ aq	0,5334($\frac{1}{2}$)[1] 0,9374	1	0,8648(2×) 0,4051	90 0	343,5	2,673	128,51	3,4835 7,0539	6,5313 7,5247	5,6484 3,0479
$XLi,K + 1$ aq	0,6201($\frac{1}{2}$) 1,2401	1	0,8502($\frac{2}{3}$) 1,2753	104 41	252	1,874	134,40	3,9763 5,5138	6,4125 4,4462	5,4518 5,6703

Bei diesen Salzen sind zunächst nur die Werte für die Äquivalentvolumina einander ähnlich. Es lassen sich jedoch dem 1. Strontiumsalze ähnliche Axenverhältnisse und topische Parameter bei den anderen Salzen herstellen und zwar durch geeignete Wahl von Winkeln als Fundamentalwinkel, die zwar am Krystall nicht vorkommen, aber von der ursprünglichen Form abgeleitet werden können.

4. Tetrahydrate.

	a	*b*	*c*	α	β	γ	M.	D.	V.	χ	ψ	ω
$XCu + 4$aq	0,6527	1	0,4350	95°15′	96°39′	94°32′	323,5	2,061	156,96	5,3808	8,2438	3,5861
$XMg + 4$aq	0,6546	1	0,4066	96 18	102 9	94 14	284,3	1,727	164,62	5,6335	8,6060	3,4992

Diese beiden Salze zeigen entsprechend ihrer Isomorphie sehr ähnliche Werte.

1) Dabei wurde der Krystall in seiner ursprünglichen Aufstellung um 90° um die *c*-Axe gedreht, sodaß die ursprüngliche *a*-Axe zur *b*-Axe wurde und umgekehrt, was man bei einem rhombischen Krystall unbedenklich tun kann.

Bei allen diesen chemisch analog zusammengesetzten Salzen der Aethandisulfonsäure, welche in ihren Krystallaxen und topischen Parametern ohne weiteres nahe übereinstimmen, kann man wohl mit Recht auf eine Ähnlichkeit ihrer inneren Krystallstructur schließen. Ob diese Folgerung auch bei den chemisch analog zusammengesetzten Salzen dieser Säure berechtigt ist, die erst durch geeignete Ableitung von der ursprünglichen Form auf ähnliche Axen und topische Parameter gebracht werden können, kann auf Grund dieser Arbeit allein nicht entschieden werden. Es müßte dazu eine Reihe von Salzen ähnlicher Säuren untersucht werden. Es erscheint jedoch nach den obigen Ergebnissen wahrscheinlich, daß das Metall für die Krystallform der äthandisulfonsauren Salze nur von untergeordneter Bedeutung ist. Leider konnte die freie Säure nicht in Krystallen erhalten werden, was für die Entscheidung obiger Frage von großer Wichtigkeit wäre.

Aus den obigen Tabellen kann man auch noch die eigentümliche Stellung der Lithiumsalze gegenüber den anderen Alkalisalzen ersehen. Wie sich die Lithiumsalze in ihren chemischen Eigenschaften viel mehr den Salzen der zweiwertigen Erdalkalien nähern, so zeigen sie auch in ihren Äquivalentvolumina und in ihrer Krystallform viel mehr Übereinstimmung mit den Salzen der zweiwertigen Metalle besonders den Erdalkalisalzen, als mit den Alkalisalzen.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.